

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.04.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 7 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 4 3 7 3]

REC'D 24 JUN 2004

WIPO

PCT

出 願 人 株式会社荏原製作所
Applicant(s):

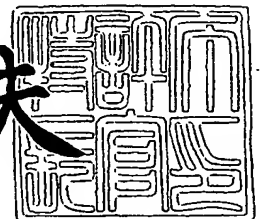
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 1-030215-1

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C02F 3/28

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
内

【氏名】 蒲池 一将

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
内

【氏名】 本間 康弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
内

【氏名】 田中 俊博

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
内

【氏名】 塚本 敏男

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【代理人】

【識別番号】 100096415

【弁理士】

【氏名又は名称】 松田 大

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055066

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硫黄化合物含有廃水のメタン発酵処理方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫黄化合物を含む有機性廃水をメタン発酵処理する方法において、前記有機性廃水を、嫌気性処理工程の前段で酸化剤を加え、該廃水中に含有する硫黄化合物を分子状硫黄に酸化してから、嫌気処理工程に導入してメタン発酵処理すると共に、該嫌気性処理工程への流入水中に残留する酸化剤濃度及び／又は発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標とし、前記廃水中に添加する酸化剤の量を制御することを特徴とする有機性廃水のメタン発酵処理方法。

【請求項 2】 前記酸化剤としては、オゾン、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム又は臭素系酸化剤のうちの少なくとも 1 種を用いることを特徴とする請求項 1 記載のメタン発酵処理方法。

【請求項 3】 前記嫌気性処理工程で発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標とする場合は、該濃度が 3 % 以下になるように酸化剤を添加することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のメタン発酵処理方法。

【請求項 4】 前記嫌気性処理工程への流入水中に残留する酸化剤濃度を指標とする場合は、該廃水中の残留オゾン濃度、残留過酸化水素濃度、残留塩素濃度、残留臭素濃度又は廃水中の酸化還元電位のうちの少なくとも一つの指示値を基に酸化剤を添加することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のメタン発酵処理方法。

【請求項 5】 硫黄化合物を含む有機性廃水をメタン発酵処理する装置において、前記有機性廃水に酸化剤を添加して反応させる酸化反応槽と、該酸化処理した廃水をメタン発酵処理するメタン発酵槽とを備え、該メタン発酵槽には、該槽内への流入水中の残留酸化剤濃度を測定する手段及び／又は該槽内で発生するガス中の硫化水素濃度を測定する手段と、該測定値に基づいて添加する酸化剤の量を制御する制御手段を有することを特徴とするメタン発酵処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硫黄化合物含有廃水のメタン発酵処理に係り、特に、製紙工場、化学工場、などの各種工場より排出される硫化水素、メチルメルカプタンなどの硫黄化合物を含有する有機性の廃水を対象とし、これを処理するメタン発酵処理方法及び装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

【非特許文献1】 第5回 日本水環境学会シンポジウム講演集P145～146（平成14年9月26日発行）

有機性の廃水あるいは有機性の廃棄物等をメタン発酵により分解して処理するメタン発酵処理法は、活性汚泥法等の好気性処理に比べると曝気のためのエネルギーが不要であり、余剰汚泥が少なく、発生するバイオガスからエネルギーを回収できるため、省エネルギーの点で優れている。しかし、メタン生成菌又はメタン発酵菌は増殖量が少なく、沈降性が悪いので微生物が処理水と共に流出しやすい。そのため、メタン発酵処理に用いる発酵槽内の微生物濃度を上げることが困難であった。さらに、コストや敷地等の面で問題点を抱えていた。

微生物濃度の高い高効率型の発酵槽として、上向流嫌気性汚泥床法（Upflow Anaerobic Sludge Blanket Process 以後「UASB」と記す）がある。これは、近年普及してきた方法で、メタン菌等の嫌気性菌をグラニュール状に造粒化することにより、リアクター内のメタン菌の濃度を高濃度に維持できるという特徴があり、その結果、廃水中の有機物の濃度が相当高い場合でも効率よく処理できる。

【0003】

しかしながら、紙、パルプ産業排水などの化学工業排水等の硫化水素、メチルメルカプタンなどの硫黄化合物を高濃度含む排水での従来型UASB処理法では、原水中の硫化水素及び硫黄化合物が、嫌氣的に分解されて生成した硫化水素により、メタン発酵に阻害を及ぼすため、その除去が必要であった。

クラフトパルプ排水の上向流嫌気性汚泥床法で中温メタン発酵する方法において、パルプ蒸解工程のメタノール含有排水中のイオウ分を除去した後、該排水と、高分子炭水化物を含有する排水とを混合し、これをメタン発酵リアクターに供

給し、メタン発酵する処理法が知られている。

従来、硫化水素やメチルメルカプタン等の硫黄系悪臭物質の含有するクラフトパルプ蒸解工程の硫黄含有排水は、スチームストリッピングやエアストリッピングによって、その悪臭物質及び有機物を除去する必要があるが、運転コストが必要になるなどの問題があった。

【0004】

また、硫化水素を発生させた硫酸根含有有機廃水に、硫化水素生成阻害剤を添加して硫化物を生成させ、生成した硫化物を沈殿除去する方法が知られている。この方法では、硫化水素阻害剤に含有される重金属により硫化物が生成されることで硫化水素が沈殿・除去される。しかし、この方法では、硫化水素生成阻害剤が過剰に添加されると、含有される重金属によりメタン発酵への阻害が生じるなどの問題があった。

紙・パルプ産業排水などの化学工業排水等の硫化水素、メチルメルカプタンなどの硫黄化合物を高濃度含む排水での従来型UASB処理法には、以下に示すような問題がある。

(1) 硫黄含有有機物が嫌氣的に分解されると硫化水素が発生し、さらにpHが低下すると非乖離性の硫化水素が発生し、この非乖離性の硫化水素がメタン発酵を阻害する。

(2) 過剰な硫化水素除去剤の添加は、コストがかかるだけでなく、過剰な硫化水素除去剤がメタン発酵槽内に流入すると、嫌気性微生物に多大なダメージを与える。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、硫黄化合物を含む廃水を対象とした高性能な上向流嫌気性メタン発酵処理方法及び装置を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明では、硫黄化合物を含む有機性廃水をメタ

ン発酵処理する方法において、前記有機性廃水を、嫌気性処理工程の前段で酸化剤を加え、該廃水中に含有する硫黄化合物を分子状硫黄に酸化してから、嫌気処理工程に導入してメタン発酵処理すると共に、該嫌気性処理工程への流入水中に残留する酸化剤濃度及び／又は発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標とし、前記廃水中に添加する酸化剤の量を制御することを特徴とする有機性廃水のメタン発酵処理方法としたものである。

【0007】

前記処理方法において、酸化剤としては、オゾン、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、又は臭素系酸化剤のうちの少なくとも1種を用いることができ、また、前記嫌気性処理工程で発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標とする場合は、該濃度が3%以下になるように酸化剤を添加するのがよく、前記残留する酸化剤濃度を指標とする場合は、該廃水中の残留オゾン濃度、残留過酸化水素濃度、残留塩素濃度、残留臭素濃度又は廃水中の酸化還元電位のうちの少なくとも一つの指示値を基に酸化剤を添加するのがよい。

また、本発明では、硫黄化合物を含む有機性廃水をメタン発酵処理する装置において、前記有機性廃水に酸化剤を添加して反応させる酸化反応槽と、該酸化処理した廃水をメタン発酵処理するメタン発酵槽とを備え、該メタン発酵槽には、該槽内のへの流入水中の残留酸化剤濃度を測定する手段及び／又は該槽内で発生するガス中の硫化水素濃度を測定する手段と、該測定値に基づいて添加する酸化剤の量を制御する制御手段を有することを特徴とするメタン発酵処理装置としたものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における嫌気性処理とは、メタン発酵処理を含むものであり、有機性物質全体を投入して消化させる嫌気性消化、溶解性物質を嫌気処理する上向流汚泥床法、流動床法、固定床法などの高負荷嫌気性処理があるがいずれの方式でもよい。また、嫌気性処理は酸発酵とメタン発酵とを一つの反応槽で行う一槽式でも、両反応を別々の反応槽で行う二槽式でもよい。

図1は、メタン発酵処理方法を実施するのに好ましい本発明の上向流嫌気性メタン発酵処理装置の一例を示すフロー構成図である。

図1において、1は酸化反応槽、2はメタン発酵槽（リアクター）、3は水封槽、4はガスホルダー、5は邪魔板、6は気相部、7は発生ガス回収配管、8はガスメーター、9は処理水配管、10は硫化水素濃度計、11は原水送水管、12は残留酸化剤測定装置である。

【0009】

図1を説明すると、原水送液管11が連通し、上下を閉塞した筒状のリアクター2を設けてある。リアクター2内部の左右両側壁には、それぞれに一方の端部を固定し、他方の端部を反対側の側壁方向に向かって下降しながら延ばしている邪魔板5を設けてある。邪魔板5は、上下方向に2箇所左右交互に設けてある。反応が開始すると発生ガスが集まる気相部6には、外部と通じる発生ガス回収配管7の排出口を設けてある。

なお、気相部6から接続されている発生ガス回収配管7の吐出口は、水を充填した水封槽3の水中内で開口している。開口位置は、水圧が異なる適宜な水深位にあり、水封槽3には、発生ガス回収配管7から吐き出されたガス流量を測定するガスメーター8を設けてある。ガスメーター8の先には、ガスホルダー4が設けられている。また、リアクター2上端には、上澄み液を排出する処理水配管9が開口している。硫化水素濃度計10は、気相部6から水封槽3の間に設けられている。

【0010】

リアクター2は、嫌気性菌からなるグラニュール汚泥を投入して使用する。本発明の対象となる嫌気性処理は、30℃～35℃を至適温度とした中温メタン発酵処理、50℃～55℃を至適温度とした高温メタン発酵処理の温度範囲の嫌気性処理を対象としている。嫌気性菌からなるグラニュール汚泥を投入し、被処理水を原水送液管11からリアクター2へ導入する。被処理水は、処理水の循環液や系外から供給する希釈水等により必要に応じて適宜希釈を行い、流入水のリアクター内部での通水速度が0.5～5m/hとなるように調節する。

一般的なメタン発酵では、メタン発酵槽の中間に酸発酵槽を設けている。本処

理方法では、酸発酵槽の前段に酸化反応槽 1 を設けても、酸発酵槽とメタン発酵槽の間に酸化反応槽 1 を設けてもよいが、酸発酵槽で硫酸イオンの還元により硫化水素が発生するので、酸発酵槽とメタン発酵槽の中段に酸化反応槽 1 を設けることが好ましい。また、酸化反応槽 1 を設けず、配管に直接注入することもできる。

【0 0 1 1】

また、被処理水に Fe、Co、Ni 等の微量金属を添加することでメタン細菌の活性を高め、グラニュール形成能を向上させることができる。これらの微量金属は、水中の硫化水素と反応して、溶解度の小さい硫化物を生成しバイオアベリビリティが低くなるので、酸化反応槽とメタン発酵槽の間に添加することが望ましい。

酸化反応槽 1 にて添加する酸化剤は、後段のメタン発酵に阻害を及ぼさない酸化剤が望ましく、オゾン、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、臭素系酸化剤が好ましい。

酸化剤の添加量は、過剰だとコストがかかるだけでなく、後段の嫌気性微生物に阻害をもたらす。そのため酸化反応槽の出口では、廃水中の残留オゾン濃度、残留過酸化水素濃度、残留塩素濃度、残留臭素濃度のいずれかが 0.5 mg/L 以下、好ましくは 0.1 mg/L 以下、さらに好ましくは不検出とすることがよい。酸化還元電位を指標とする場合は、 $+100 \text{ mV}$ 以下、好ましくは 0 mV 以下、さらに好ましくは -200 mV 以下がよい。特に、硫化水素の酸化では、分子状に酸化された硫黄が硫酸イオンにまで酸化されると、嫌気処理工程で硫酸発酵が生じ好ましくない。

【0 0 1 2】

廃水中の硫黄化合物濃度が比較的安定している場合は、酸化剤を定量注入するだけでよいが、廃水中の硫黄化合物濃度の変動が大きい場合には、制御注入する必要がある。制御は、酸化剤の注入のタイミングと廃水中の酸化剤濃度の変化に時間差が最小となるように、酸化剤を注入する。発酵槽における残留塩素濃度や酸化還元電位の指示計器 1 2 の値を基にして行うとよい。この他、本発明の方法では、酸化剤の添加を嫌気処理で発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標に

して酸化剤の注入を制御してもよい。ガス中の硫化水素濃度は、水相の酸化剤濃度に追従して変化するためである。制御注入は、これらのいずれかの指標を用いて行ってもよいし、複数の指標を組合わせて行ってもよい。

最適な添加量を決定するため、前述の硫化水素濃度計により検知された硫化水素濃度を3%以下、好ましくは1.5%以下、さらに好ましくは1%以下になるように酸化剤を添加することがよい。発生ガス中の硫化水素濃度が1%以下であれば、非乖離性の硫化水素によるメタン発酵への阻害はない。

【0013】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1、2及び比較例1、2、3

実施例1は、原水にバイオガスの硫化水素濃度を1%以下になるように酸化剤を、また、実施例2は、酸化反応槽の出口の残留塩素濃度を0.1mg/L以下になるように酸化剤をいずれも制御して添加した方法であり、比較例1は、バイオガス中の硫化水素濃度を4%と仮定して、これを1%以下になるように連続的に一定量の酸化剤を添加した方法、比較例2は、酸化剤を添加しない方法であり、比較例3は、酸化反応槽の出口の残留臭素濃度を1.0mg/L以上になるように酸化剤を添加した方法である。いずれも、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用いた。

高硫黄含有排水を、図1に示す本発明の装置にて処理した。

実施例では、被処理水はメタン発酵槽2の前段の酸化反応槽1にて酸化剤を添加された後、Fe、Ni、Coを添加し、メタン発酵槽2へ送られる。比較例では、酸化反応槽1はなく、調整槽にてFe、Ni-Coを添加した後メタン発酵槽に送られる。

【0014】

リアクターの容量は3m³である。各気相部6で捕集された発生ガスの量は、水封槽3に設けられたガスメーター8で測定した。リアクター2内の水温は、35℃に保たれるよう温度制御されている。実施例では、最下段の気相部6から水封槽3への間に硫化水素濃度計10を設置した。

原水には、メタノールを主成分とする排水（ COD_{cr} ：7000～10000 mg/L 、溶存硫化物：100～600 mg/L ）に窒素、リンなどの無機栄養塩類を添加したものをを用いた。

処理水の一部を循環液として、原水と共にリアクターへ流入させることで通水速度を 2 m/h に設定した。原水流量と処理水循環水量の割合を、 COD 負荷に応じて設定した。

【0015】

図 2 に実験経過、図 3 に原水中の溶存硫化物濃度の変化、図 4 にバイオガス中の硫化水素濃度、図 5 に COD の処理成績の変化、図 6 に残留塩素濃度の変化、のそれぞれのグラフを示す。いずれの系列とも、処理水 COD_{cr} 濃度を見ながら有機物負荷量を徐々に上げた。

実施例 1 及び 2 において、 COD_{cr} 容積負荷 25 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ では、 COD_{cr} 除去率 78% を達成した。

一方、比較例 1 では、原水の溶存硫化物濃度が高くなり、バイオガス中の硫化水素濃度が 4% を超えると、 COD_{cr} 除去率は 10% 程度まで低下した。比較例 2 及び 3 では除去率が低く、ほとんど COD_{cr} は除去できず、除去率は 10% 程度であった。本発明の方式の方が、高い COD_{cr} 除去率が得られた。

【0016】

【発明の効果】

硫黄化合物を含有する廃水を嫌気処理工程より前で硫黄化合物を酸化し、嫌気処理工程に導入する方法において、嫌気処理工程で発生するバイオガス中の硫化水素濃度を 3% 以下となるように前記酸化剤添加量を制御する方法で、安定的に高い処理成績を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のメタン発酵装置の一例を示すフロー構成図。

【図 2】

実施例 1 の実験結果を示すグラフ。

【図 3】

原水中の溶存硫化物濃度の変化を示すグラフ。

【図 4】

バイオガス中の硫化水素濃度の変化を示すグラフ。

【図 5】

COD の処理成績の変化を示すグラフ。

【図 6】

残留塩素濃度の変化を示すグラフ。

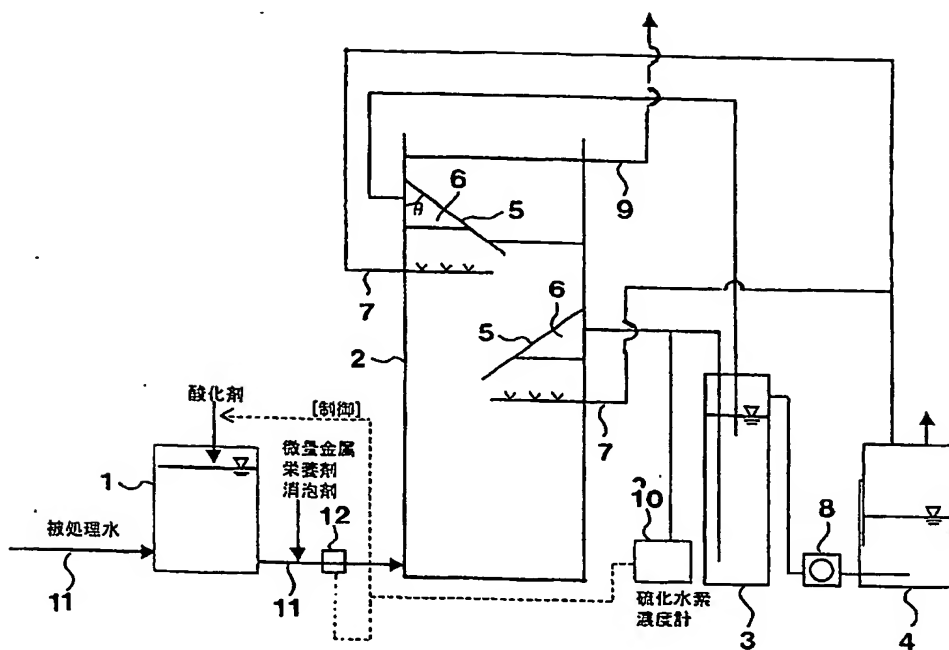
【符号の説明】

1：酸化反応槽、2：メタン発酵槽（リアクター）、3：水封槽、4：ガスホルダー、5：邪魔板、6：気相部、7：発生ガス回収配管、8：ガスメーター、9：処理水配管、10：硫化水素濃度計、11：原水送水管、12：残留酸化剤測定装置

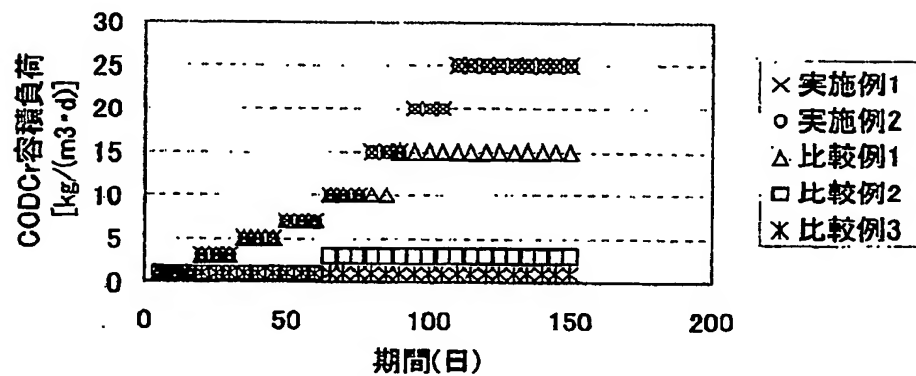
【書類名】

図面

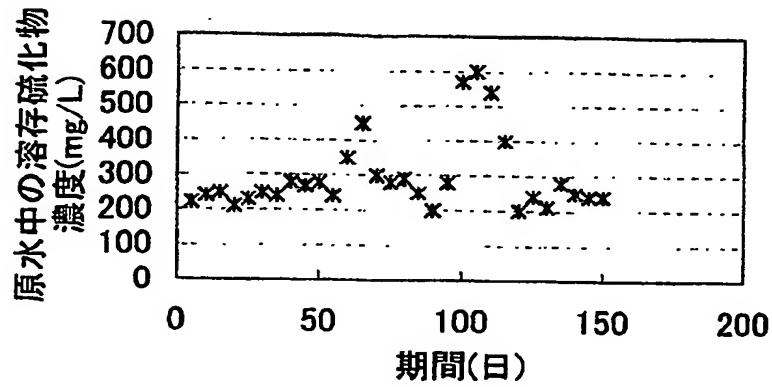
【図1】



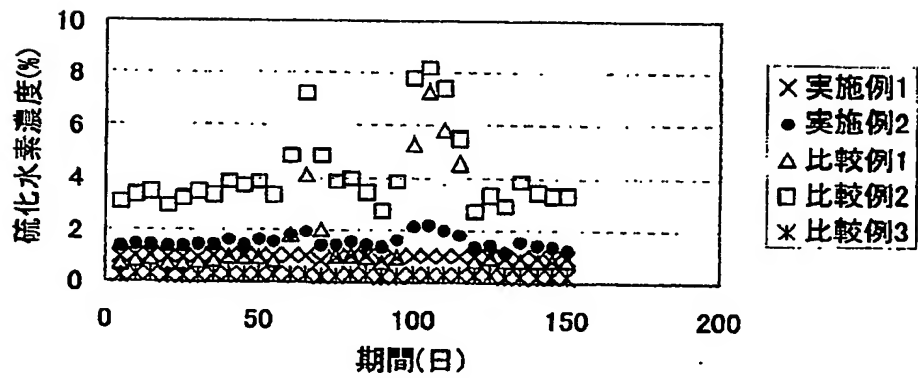
【図2】



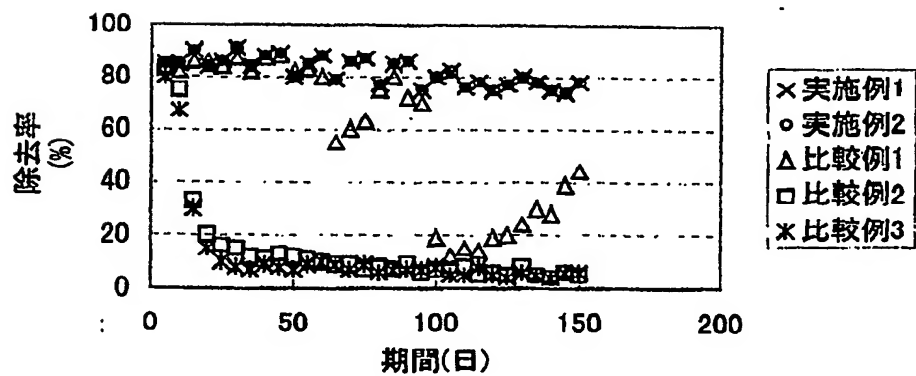
【図 3】



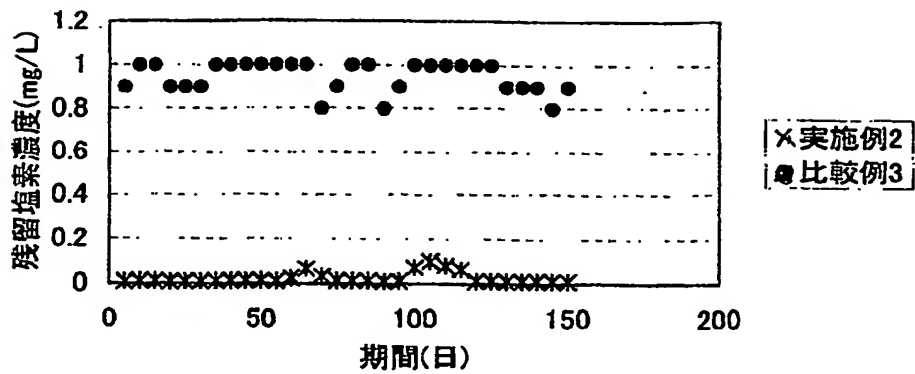
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硫黄化合物を含む廃水を対象とした高性能な上向流嫌気性メタン発酵処理方法及び装置を提供する。

【解決手段】 硫黄化合物を含む有機性廃水をメタン発酵処理する方法において、前記有機性廃水を、嫌気性処理工程の前段で酸化剤を加え、該廃水中に含有する硫黄化合物を分子状硫黄に酸化してから、嫌気処理工程に導入してメタン発酵処理すると共に、該嫌気性処理工程への流入水中に残留する酸化剤濃度及び／又は発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標とし、前記廃水中に添加する酸化剤の量を制御することとしたものであり、前記酸化剤としては、オゾン、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム又は臭素系酸化剤を用いることができ、また、前記嫌気性処理工程で発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標とする場合は、該濃度が3%以下になるように酸化剤を添加するのがよい。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 7 3
受付番号	5 0 3 0 0 5 2 9 0 1 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 5 年 3 月 3 1 日
-------	--------------------

次頁無

特願 2003-094373

出願人履歴情報

識別番号

[000000239]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都大田区羽田旭町11番1号

氏名

株式会社荏原製作所